

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-202321

(43)Date of publication of application : 22.07.1994

(51)Int.Cl.

G03F 7/023

G03F 7/022

H01L 21/027

(21)Application number : 05-223634

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 08.09.1993

(72)Inventor : OZAKI HARUKI
EBINA CHINETO
MORIBA HIROSHI
KAMIYA YASUNORI

(30)Priority

Priority number : 04300902 Priority date : 11.11.1992 Priority country : JP

(54) POSITIVE RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a positive resist compsn. having excellent properties such as resolution, profile and depth of focus, etc., without producing a residual matter for development.

CONSTITUTION: This positive resist compsn. contains the following components (a)-(c). (a) Novolac resin obtd. by condensation of aldehydes and mixture of phenols including methacresol, paracresol and 2,5-xyleneol. (b) Quinonediazide photosensitive agent containing quinonediazidedisulfonate of compd. having at least three phenol-type hydroxyl groups by >40% of the pattern area measured by high performance liquid chromatography. (c) Alkali-soluble compd. having <900mol.wt.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 18.12.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-202321

(43) 公開日 平成6年(1994)7月22日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/023	5 1 1			
	7/022			
H 0 1 L 21/027		7352-4M	H 0 1 L 21/30	3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数7 (全11頁)

(21) 出願番号	特願平5-223634	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成5年(1993)9月8日	(72) 発明者	尾崎 晴喜 大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平4-300902	(72) 発明者	蛭名 千年人 大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内
(32) 優先日	平4(1992)11月11日	(72) 発明者	森馬 洋 大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 久保山 隆 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

【目的】 解像度、プロファイル及び焦点深度等の諸性能に優れ、且つ現像残さのないポジ型レジスト組成物を提供する。

【構成】 (a) メタクレゾール、バラクレゾール及び2, 5-キシレノールを含むフェノール類の混合物とアルデヒド類とを縮合させて得られるノボラック樹脂、(b) 高速液体クロマトグラフィーにより測定したパターン面積で、フェノール性水酸基を少なくとも3個以上有する化合物のキノンジアジドスルホン酸ジエステルを40%以上含むキノンジアジド系感光剤、並びに(c) 分子量900未満のアルカリ可溶性化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】(a) メタクレゾール、パラクレゾール及び2, 5-キシレノールを含むフェノール類の混合物とアルデヒド類とを縮合させて得られるノボラック樹脂、

(b) 高速液体クロマトグラフィーにより測定したパターン面積で、フェノール性水酸基を少なくとも3個以上有する化合物のキノンジアジドスルホン酸ジエステルを40%以上含むキノンジアジド系感光剤、並びに

(c) 分子量900未満のアルカリ可溶性化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【請求項2】フェノール類の混合物中、2, 5-キシレノールの比率が10モル%以上、50モル%以下である請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項3】ノボラック樹脂のポリスチレン換算分子量900以下の範囲のGPCパターン面積比が、未反応フェノール類のパターン面積を除く全パターン面積に対して25%以下である請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項4】フェノール性水酸基を少なくとも3個以上有する化合物がオキシフラバン類である請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項5】フェノール性水酸基を少なくとも3個以上有する化合物が3~7個のフェノール核を有する、フェノール化合物及びアルデヒド化合物のノボラック型反応生成物である請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項6】分子量900未満のアルカリ可溶性化合物が、フェノール性水酸基を少なくとも2個以上有する化合物である請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項7】分子量900未満のアルカリ可溶性化合物の含量が、ノボラック樹脂、キノンジアジド系感光剤及び分子量900未満のアルカリ可溶性化合物の合計100重量部に対して3~40重量部である請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は紫外線、エキシマレーザー等を含む遠紫外線等の放射線に感応するポジ型レジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、集積回路については高集積化に伴う微細化が進み、サブミクロンのパターン形成が要求されている。この結果、ポジ型レジスト用に、より優れた解像度、プロファイル、焦点深度等を有するポジ型レジスト組成物が求められている。特に、16~64MDRAMの作製においては0.5 μm 以下の線幅のパターンを、プロファイル良く且つ広い焦点深度で解像することが必要である。

【0003】特開平1-177032号公報には、(A) (a) パラクレゾール、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール及び2, 3, 5-トリメチルフェノールから選ばれた少なくとも1種と、(b) メタクレゾールと、(c) ア

ルデヒドとの共縮合物であり、且つ低分子量成分の一部を除去したアルカリ可溶性ノボラック樹脂、(B) 置換基を有してもよいトリヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-キノンジアジドスルホン酸エステル、置換基を有してもよいテトラヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-キノンジアジドスルホン酸エステル、置換基を有してもよいペンタヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-キノンジアジドスルホン酸エステル、及び置換基を有してもよいヘキサヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-キノンジアジドスルホン酸エステルから選ばれた少なくとも1種、並びに(C) 置換基を有してもよいポリヒドロキシベンゾフェノンを含有し、前記(C) ポリヒドロキシベンゾフェノンの含有量が前記アルカリ可溶性ノボラック樹脂100重量部に対して1~50重量部であることを特徴とする感光性樹脂組成物が記載されている。又、特開平2-19846号公報には、フェノール化合物のキノンジアジドスルホン酸エステルであって、その254 nmの紫外線を使用した検出器を用いて測定した高速液体クロマトグラフィーパターンにおいて、3価以上のフェノール化合物のキノンジアジドスルホン酸エステルのジエステル体のパターン面積が全パターン面積の50%以上であるとの特徴を有するものと、ノボラック樹脂からなるポジ型レジスト組成物が記載されている。しかしながら、これらの組成物では、広い焦点深度で0.5 μm 以下の線幅のパターンをプロファイル良く解像することができなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は解像度、プロファイル及び焦点深度等の諸性能に優れ、且つ現像残さ(スカム)のないポジ型レジスト組成物を提供する。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、(a) メタクレゾール、パラクレゾール及び2, 5-キシレノールを含むフェノール類の混合物とアルデヒド類とを縮合させて得られるノボラック樹脂、(b) 高速液体クロマトグラフィーにより測定したパターン面積で、フェノール性水酸基を少なくとも3個以上有する化合物のキノンジアジドスルホン酸ジエステルを40%以上含むキノンジアジド系感光剤、並びに(c) 分子量900未満のアルカリ可溶性化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物である。

【0006】ノボラック樹脂として好ましくは、2, 5-キシレノールの比率が10モル%以上、50モル%以下であるフェノール類の混合物(メタクレゾール、パラクレゾール及び2, 5-キシレノールを含む)とアルデヒド類(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、グリオキサール及びサリチルアルデヒド等から選ばれた少なくとも1種以上)とを縮合させて得られるものが挙げられる。フェノール類の混合物中、2, 5-キシレノールの比率が10モル%未満の場合にはスカムが発生しやすくなる傾向があり、一方、50モル%を越える

3

と感度が低下する傾向がある。又、メタクレゾール及びパラクレゾールの好ましい比率は30/70~95/5である。アルデヒド類としてはホルムアルデヒドが好ましい。縮合は常法により行われる。反応温度及び時間は通常60~120℃・2~30時間であり、触媒としては無機酸（塩酸、硫酸もしくは磷酸等）、有機酸（酢酸、酢酸もしくはp-トルエンスルホン酸等）又は二価金属塩（酢酸亜鉛等）が用いられ、反応溶媒の存在下もしくは無存在下に縮合が行われる。縮合により得られたノボラック樹脂は分別等の手段を用いて、そのポリスチレン換算分子量900以下の範囲のGPCパターン面積比（検出器：UV 254nm）が、未反応フェノール類のパターン面積を除く全パターン面積に対して好ましくは25%以下（より好ましくは20%以下）に調製される。分別は縮合により得られたノボラック樹脂を、良溶媒（例えばメタノールもしくはエタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンもしくはメチルイソブチルケトン等のケトン類、エチレングリコールエーテル類、エチルセロソルブアセテート等のエーテルエステル類又はテトラヒドロフラン等）に溶解し、次いで得られた溶液を水中に注いで沈澱させる方法、或いはペンタン、ヘキサンもしくはヘプタン等の溶媒に注いで分液させる方法により行われる。本発明のポジ型レジスト組成物には、その効果を損なわない限りにおいて、上記以外のノボラック樹脂を混合してもよい。

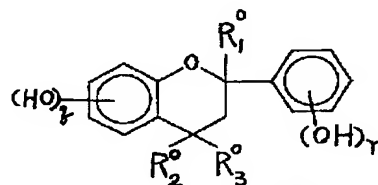
【0007】キノンジアジド系感光剤として好ましくは、高速液体クロマトグラフィーにより測定したパターン面積で、フェノール性水酸基を少なくとも3個以上有する化合物のキノンジアジドスルホン酸ジエステルを50%以上含むものが好ましい。キノンジアジド系感光剤としては、フェノール性水酸基を少なくとも3個以上有する化合物のキノンジアジドスルホン酸エステル以外に、2価以上のフェノール化合物のキノンジアジドスルホン酸エステルを含んでもよい。この場合、2価以上のフェノール化合物のキノンジアジドスルホン酸エステル中の全エステル体（全ての水酸基がエステル化されたもの）の含有量については、高速液体クロマトグラフィーにより測定したパターン面積において、全キノンジアジド系感光剤のパターン面積に対して5%以上であることが好ましい。2価以上のフェノール化合物としては、例えば特開平2-103543号公報の3頁に一般式で記載された化合物、特開平2-32352号公報に一般式(I)又は(I')で記載された化合物、並びに特開平2-269351号公報に一般式(I)で記載された化合物等が挙げられる。

4

【0008】フェノール性水酸基を少なくとも3個以上有する化合物として好ましくは、例えば特開平4-50851号公報の4頁に式

【0009】

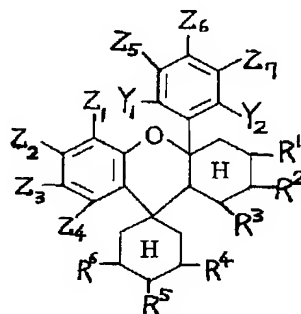
【化1】



【0010】（式中、qは0~4の整数を、rは1~5の整数を、各々表わす。R1、R2およびR3は各々独立して水素、アルキル、アルケニル、シクロヘキシル又はアリール基を表わす。）で記載されている化合物及び特開平3-185447号公報に一般式(I)

【0011】

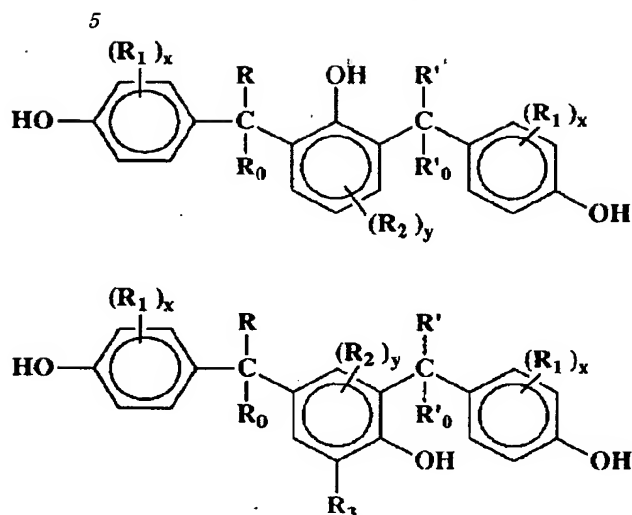
【化2】



【0012】（式中、Y1、Y2およびZ1-Z7は各々独立して水素、水酸基又はハロゲンで置換されていてもよいC1-C4アルキル基を表わす。但し、Y1およびY2の中少なくとも1つは水酸基であり、且つ、Z1-Z7の中少なくとも2つは水酸基である。R1-R6は各々独立して水素、C1-C10アルキル、C2-C4アルケニル、シクロアルキル又はアリール基を表わす。）で記載された化合物を含むオキシフラパン類、又は3~7個のフェノール核を有する、フェノール化合物及びアルデヒド化合物のノボラック型反応生成物であるもの等が挙げられる。前記ノボラック型反応生成物の具体例としては、下式

【0013】

【化3】

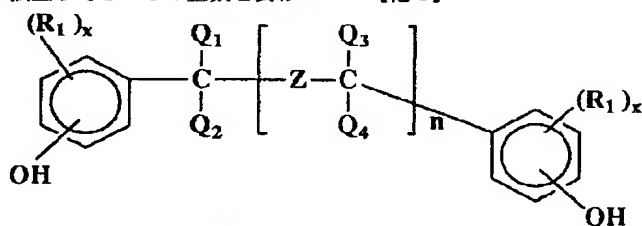


【0014】(式中、 R_1 及び R_2 は各々独立して水素もしくはハロゲン原子、 $-OCOR_3$ 或いは置換されていてもよいアルキルもしくはアルコキシ基を表わし、 R_3 は置換されていてもよいアルキルもしくはフェニル基を表わす。 x 及び y は各々独立して1~3の整数を表わす。*)

*す。 R 、 R_0 、 R' 及び R'_0 は各々独立して水素原子、アルキルもしくはフェニル基を表わす。) で示される化合物、並びに下式

【0015】

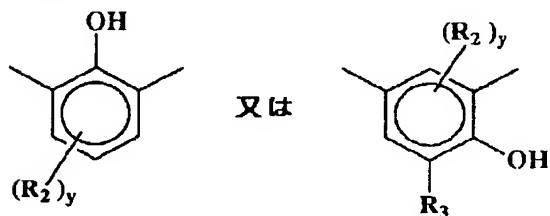
【化4】



【0016】(式中、 R_1 及び x は上記と同じ意味を有し、 $Q_1 \sim Q_4$ は各々独立して水素原子、アルキルもしくはフェニル基を表わす。 Z は下式

【0017】

【化5】



【0018】(式中、 R_2 、 R_3 及び y は上記と同じ意味を有する。) で示される基を表わし、 n は2~5の整数を表わす。) で示される化合物が挙げられる。

【0019】フェノール性水酸基を少なくとも3個以上有する化合物のキノンジアジドスルホン酸エステルもしくは2個以上のフェノール化合物のキノンジアジドスルホン酸エステル等のキノンジアジド系感光剤は、各々、例えば1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸ハライドもしくはベンゾキノンジアジドスルホン酸ハライドと、フェノール性水酸基を少なくとも3個以上有する化

合物もしくは2個以上のフェノール化合物とを、例えば弱塩基の存在下に反応させることにより製造することができる。キノンジアジド系感光剤の好ましい使用量はポジ型レジスト組成物中の全固形分(ノボラック樹脂、キノンジアジド系感光剤並びに分子量900未満のアルカリ可溶性化合物等)中、10~50重量%である。

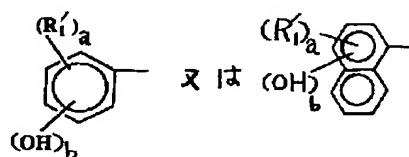
【0020】分子量900未満のアルカリ可溶性化合物としては、340nm~375nmの波長域での吸収が小さく、且つフェノール性水酸基を少なくとも2個以上有する化合物が好ましい。より好ましいアルカリ可溶性化合物としては特開平2-275955号公報に一般式(I)

40 $X-\alpha-H$ (I)

〔式中、 X は

【0021】

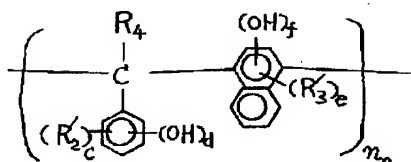
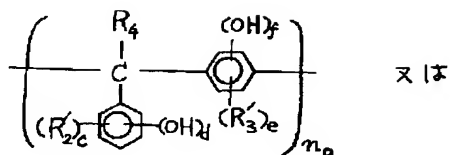
【化6】



50 【0022】を、 α は繰り返し単位

【0023】

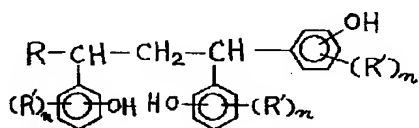
【化7】



【0024】を含む2価基を、各々表わす。ここで、 n_0 は1以上の整数であり、 $a-f$ は各々独立して0~3の整数を表わす。但し、 $d+f \geq 1$ である。 $R_1'-R_3'$ は各々独立して C_1-C_{18} アルキル、 C_1-C_{18} アルコキシ、カルボキシル又はハロゲンを、 R_4 は水素、 C_1-C_{18} アルキル又はアリール基を、それぞれ表わす。〕で記載されている化合物、特開平4-50851号公報に一般式(I)

【0025】

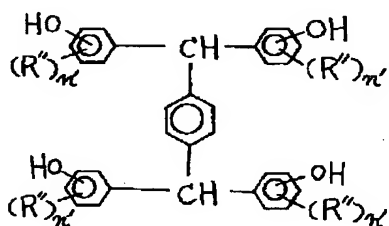
【化8】



【0026】(式中、 R は水素、低級アルキル又はフェニル基を、 R' はアルキル又はアルコキシ基を、 n は0~3の整数を、それぞれ表わす。)で記載されている化合物又は特開平3-179353号公報に一般式(I)

【0027】

【化9】



【0028】(式中、 R'' は C_1-C_5 アルキル又は C_1-C_6 アルコキシ基を、 n' は0~3の整数を、それぞれ表わす。)で記載されている化合物等が挙げられる。分子量900未満のアルカリ可溶性化合物の好ましい使用量はポジ型レジスト組成物の全固形分中、3~40重

量%である。本発明のポジ型レジスト組成物には必要に応じて染料、接着性改良剤等の当該技術分野で慣用されている添加物を加えてもよい。

【0029】ポジ型レジスト液の調製に用いる溶媒としては適当な乾燥速度を有し、溶媒が蒸発して均一で平滑な塗膜を与えるものがよい。このような溶媒としては、例えばエチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルエステル類、特開平2-220056号公報の(6)頁に記載の溶媒、ビルビン酸エチル、酢酸 n -アミルもしくは乳酸エチル等のエステル類、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン等のケトン類が挙げられる。これらの溶媒は単独で、或いは2種以上混合して使用される。

【0030】

【発明の効果】本発明のポジ型レジスト組成物は解像度、プロファイル、感度及び焦点深度等の諸性能に優れ、且つスカムがない。

【0031】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。例中、部は重量部を示す。

【0032】合成例1

内容積3000mlの三ツロフラスコに m -クレゾール389.3g、 p -クレゾール97.3g、2,5-キシレノール219.9g、メチルイソブチルケトン657.1g、10%シュウ酸水133.3g、酢酸137.7gを仕込み100℃の油浴で加熱攪拌しながら37.0%ホルマリン水溶液436.2gを40分かけて滴下し、その後、さらに15時間反応させた。その後水洗脱水してノボラック樹脂のメチルイソブチルケトン溶液1449gを得た。GPCによるポリスチレン換算重量平均分子量は4300であった。

合成例2

内容積2000mlの三ツロフラスコに m -クレゾール279.2g、 p -クレゾール119.6g、2,5-キシレノール171.0g、メチルイソブチルケトン511g、10%シュウ酸水51.8g、酢酸107gを仕込み100℃の油浴で加熱攪拌しながら37.0%ホルマリン水溶液316gを40分かけて滴下し、その後、さらに15時間反応させた。その後水洗脱水してノボラック樹脂のメチルイソブチルケトン溶液1175gを得た。GPCによるポリスチレン換算重量平均分子量は4500であった。

合成例3

内容積3000mlの三ツロフラスコに m -クレゾール316.3g、 p -クレゾール170.3g、2,5-キシレノール109.9g、メチルイソブチルケトン555g、10%シュウ酸水66g、酢酸138gを仕込み100℃の油浴で加熱攪拌しながら37.0%ホルマリン水溶液331gを40分かけて滴下し、その後、さ

9

らに15時間反応させた。その後水洗脱水してノボラック樹脂のメチルイソブチルケトン溶液1200gを得た。GPCによるポリスチレン換算重量平均分子量は4200であった。

合成例4

内容積2000mlの三ツ口フラスコにm-クレゾール299.1g、p-クレゾール99.7g、2,5-キシレンオール171.0g、メチルイソブチルケトン511g、10%シュウ酸水51.8g、酢酸107gを仕込み100℃の油浴で加熱攪拌しながら37.0%ホルマリン水溶液328gを40分かけて滴下し、その後、さらに15時間反応させた。その後水洗脱水してノボラック樹脂のメチルイソブチルケトン溶液1420gを得た。GPCによるポリスチレン換算重量平均分子量は4500であった。

【0033】合成例5

合成例1で得られたノボラック樹脂のメチルイソブチルケトン溶液(ノボラック樹脂の含有量48.6重量%)300gを3Lの底抜きセパラブルフラスコに仕込み、さらにメチルイソブチルケトン996gとノルマルヘプタン908gを加えて60℃で30分間攪拌後、静置、分液した。分液後、得られた下層に2-ヘプタノン290gを仕込み、次いでメチルイソブチルケトン及びノルマルヘプタンをエバポレーターにより除去してノボラック樹脂の2-ヘプタノン溶液を得た。GPCによるポリスチレン換算重量平均分子量は9600でありポリスチレン換算分子量で900以下の範囲の面積比は全パターン面積に対して16%であった。

合成例6

合成例2で得られたノボラック樹脂のメチルイソブチルケトン溶液(ノボラック樹脂の含有量42.3重量%)450gを5Lの底抜きセパラブルフラスコに仕込み、さらにメチルイソブチルケトン1135gとノルマルヘプタン1096gを加えて60℃で30分間攪拌後、静置、分液した。分液後、得られた下層に2-ヘプタノン380gを仕込み、次いでメチルイソブチルケトン及びノルマルヘプタンをエバポレーターにより除去してノボラック樹脂の2-ヘプタノン溶液を得た。GPCによるポリスチレン換算重量平均分子量は9000でありポリスチレン換算分子量で900以下の範囲の面積比は全パターン面積に対して17%であった。

合成例7

合成例3で得られたノボラック樹脂のメチルイソブチルケトン溶液(ノボラック樹脂の含有量44.6重量%)327gを3Lの底抜きセパラブルフラスコに仕込み、さらにメチルイソブチルケトン942gとノルマルヘプタン883gを加えて60℃で30分間攪拌後、静置、分液した。分液後、得られた下層に2-ヘプタノン290gを仕込み、次いでメチルイソブチルケトン及びノルマルヘプタンをエバポレーターにより除去してノボラック樹脂の2-ヘプタノン溶液を得た。GPCによるポリスチレン換算重量平均分子量は8400でありポリスチレン換算分子量で900以下の範囲の面積比は全パターン面積に対して18%であった。

10

ク樹脂の2-ヘプタノン溶液を得た。GPCによるポリスチレン換算重量平均分子量は8400でありポリスチレン換算分子量で900以下の範囲の面積比は全パターン面積に対して18%であった。

合成例8

合成例4で得られたノボラック樹脂のメチルイソブチルケトン溶液(ノボラック樹脂の含有量38.1重量%)351gを3Lの底抜きセパラブルフラスコに仕込み、さらにメチルイソブチルケトン763gとノルマルヘプタン770gを加えて60℃で30分間攪拌後、静置、分液した。分液後、得られた下層に2-ヘプタノン250gを仕込み、次いでメチルイソブチルケトン及びノルマルヘプタンをエバポレーターにより除去してノボラック樹脂の2-ヘプタノン溶液を得た。GPCによるポリスチレン換算重量平均分子量は8700でありポリスチレン換算分子量で900以下の範囲の面積比は全パターン面積に対して17%であった。

【0034】合成例9

内容積3000mlの三ツ口フラスコにm-クレゾール243.3g、p-クレゾール243.3g、2,5-キシレンオール219.9g、メチルイソブチルケトン657g、10%シュウ酸水133.3g、酢酸138gを仕込み100℃の油浴で加熱攪拌しながら37.0%ホルマリン水溶液373gを40分かけて滴下し、その後、さらに15時間反応させた。その後水洗脱水してノボラック樹脂のメチルイソブチルケトン溶液1430gを得た。GPCによるポリスチレン換算重量平均分子量は4300であった。

合成例10

内容積2000mlの三ツ口フラスコにm-クレゾール239.3g、p-クレゾール159.5g、2,5-キシレンオール171g、メチルイソブチルケトン511g、10%シュウ酸水52g、酢酸107gを仕込み100℃の油浴で加熱攪拌しながら37.0%ホルマリン水溶液309gを40分かけて滴下し、その後、さらに15時間反応させた。その後水洗脱水してノボラック樹脂のメチルイソブチルケトン溶液1250gを得た。GPCによるポリスチレン換算重量平均分子量は4500であった。

合成例11

内容積3000mlの三ツ口フラスコにm-クレゾール259.2g、p-クレゾール139.6g、2,5-キシレンオール219.9g、メチルイソブチルケトン675g、10%シュウ酸水133g、酢酸138gを仕込み100℃の油浴で加熱攪拌しながら37.0%ホルマリン水溶液331gを40分かけて滴下し、その後、さらに15時間反応させた。その後水洗脱水してノボラック樹脂のメチルイソブチルケトン溶液1500gを得た。GPCによるポリスチレン換算重量平均分子量は4200であった。

合成例12

内容積2000mlの三口フラスコにm-クレゾール279.2g、p-クレゾール119.6g、2,5-キレシレノール171g、メチルイソブチルケトン511g、10%シュウ酸水51.8g、酢酸107gを仕込み100℃の油浴で加熱攪拌しながら37.0%ホルマリン水溶液316gを40分かけて滴下し、その後、さらに15時間反応させた。その後水洗脱水してノボラック樹脂のメチルイソブチルケトン溶液1175gを得た。GPCによるポリスチレン換算重量平均分子量は4500であった。

合成例13

合成例9で得られたノボラック樹脂のメチルイソブチルケトン溶液（ノボラック樹脂の含有量43.5重量%）300gを3Lの底抜きセパラブルフラスコに仕込み、さらにメチルイソブチルケトン345gとノルマルヘプタン440gを加えて60℃で30分間攪拌後、静置、分液した。分液後、得られた下層に2-ヘプタノン290gを仕込み、次いでメチルイソブチルケトン及びノルマルヘプタンをエバポレーターにより除去してノボラック樹脂の2-ヘプタノン溶液を得た。GPCによるポリスチレン換算重量平均分子量は6900でありポリスチレン換算分子量で900以下の範囲の面積比は全パターン面積に対して18%であった。

合成例14

合成例10で得られたノボラック樹脂のメチルイソブチルケトン溶液（ノボラック樹脂の含有量42.5重量%）330gを3Lの底抜きセパラブルフラスコに仕込み、さらにメチルイソブチルケトン380gとノルマルヘプタン484gを加えて60℃で30分間攪拌後、静置、分液した。分液後、得られた下層に2-ヘプタノン290gを仕込み、次いでメチルイソブチルケトン及びノルマルヘプタンをエバポレーターにより除去してノボラック樹脂の2-ヘプタノン溶液を得た。GPCによるポリスチレン換算重量平均分子量は7100でありポリスチレン換算分子量で900以下の範囲の面積比は全パターン面積に対して20%であった。

合成例15

合成例11で得られたノボラック樹脂のメチルイソブチルケトン溶液（ノボラック樹脂の含有量37.5重量%）330gを3Lの底抜きセパラブルフラスコに仕込み、さらにメチルイソブチルケトン289gとノルマルヘプタン422gを加えて60℃で30分間攪拌後、静置、分液した。分液後、得られた下層に2-ヘプタノン250gを仕込み、次いでメチルイソブチルケトン及びノルマルヘプタンをエバポレーターにより除去してノボラック樹脂の2-ヘプタノン溶液を得た。GPCによるポリスチレン換算重量平均分子量は7000でありポリスチレン換算分子量で900以下の範囲の面積比は全パターン面積に対して20%であった。

合成例16

合成例12で得られたノボラック樹脂のメチルイソブチルケトン溶液（ノボラック樹脂の含有量42.3重量%）450gを5Lの底抜きセパラブルフラスコに仕込み、さらにメチルイソブチルケトン502gとノルマルヘプタン649gを加えて60℃で30分間攪拌後、静置、分液した。分液後、得られた下層に2-ヘプタノン380gを仕込み、次いでメチルイソブチルケトン及びノルマルヘプタンをエバポレーターにより除去してノボラック樹脂の2-ヘプタノン溶液を得た。GPCによるポリスチレン換算重量平均分子量は6700でありポリスチレン換算分子量で900以下の範囲の面積比は全パターン面積に対して21%であった。

【0035】実施例（例番号1~11）

ノボラック樹脂、キノンジアジド系感光剤及びアルカリ可溶性化合物（表中、添加剤と略記する）を下表に示す組成で2-ヘプタノン50部に、混合・溶解した。溶液を孔径0.2μmのテフロン製フィルターで濾過してレジスト液を調製した。常法により洗浄したシリコウエハーに回転塗布器を用いて上記レジスト液を1.1μm厚に塗布し、ホットプレートで90℃1分ベークした。次いで365nm（i線）の露光波長を有する縮小投影露光器（ニコン社製品、NSR1755i7A NA=0.5）を用いて露光量を段階的に変化させて露光した。次いで、このウェハーをホットプレートで110℃・1分ベークした。これをSOPD〔現像液；住友化学工業（株）製品〕で1分現像してポジ型パターンを得た。解像度はラインアンドスペースパターンが1:1になる露光量（実効感度）で膜減り無く分離するラインアンドスペースパターンの寸法を走査型電子顕微鏡で評価した。プロファイル及びスカムは実効感度における0.45μmラインアンドスペースパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡で観察した。焦点深度は実効感度において0.40μmラインアンドスペースパターンが膜減り無く分離する焦点の幅を走査型電子顕微鏡で観察した。

【0036】

【表1】

(8)

特開平6-202321

13

14

例 番 号	レ ジ ス ト 組 成			
	樹脂(合 成例No)	添加剤	感光剤	ジエステル体 比率(%)
1	15部 (8)	3.8部 (B)	C 4部 D 1部	86
2	15部 (7)	3.8部 (B)	C 4部 D 1部	86
3	15部 (5)	3.8部 (A)	E 4.5部	76
4	15部 (8)	3.8部 (A)	F 1部 E 4部	81.8
5	15部 (6)	3.8部 (A)	D 3.5部	41
6	15部 (16)	3.8部 (G)	F0.5部 D 1部 I 2部 C 1部	45
7	15部 (14)	3.5部 (G)	J 1部 C 4部	80









【0037】

【表2】

8	15部 (13)	3.5部 (G)	J 1部 C 4部	80
9	15部 (15)	3.5部 (G)	J 0.5部 C 4.5部	86
10	15部 (14)	3.5部 (G)	F 0.5部 J 1部 C 3.5部	68
11	15部 (14)	3.5部 (G)	F 1.5部 C 3.0部	64




【0038】

【表3】

例 番 号	レ ジ ス ト 性 能				
	実効感度	解像度	プロファイル	焦点深度	スカム
1	440 msec	0.35 μ m		1.4 μ m	なし
2	420 msec	0.35 μ m		1.4 μ m	なし
3	460 msec	0.35 μ m		1.6 μ m	なし
4	320 msec	0.375 μ m		1.4 μ m	なし
5	300 msec	0.375 μ m		1.5 μ m	なし
6	320 msec	0.375 μ m		1.4 μ m	なし
7	440 msec	0.35 μ m		1.4 μ m	なし
8	460 msec	0.35 μ m		1.4 μ m	なし

【0039】

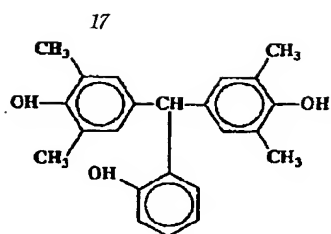
【表4】

9	360 msec	0.375 μ m		1.4 μ m	なし
10	300 msec	0.375 μ m		1.4 μ m	なし
11	340 msec	0.375 μ m		1.4 μ m	なし

【0040】上表中、添加剤A、B及びGは下式

【0041】

【化10】



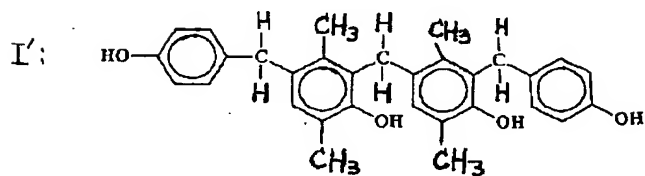
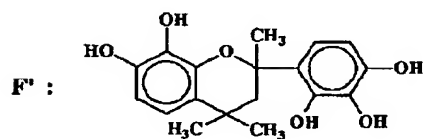
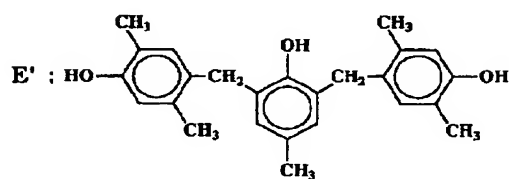
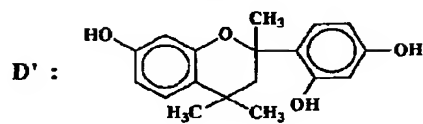
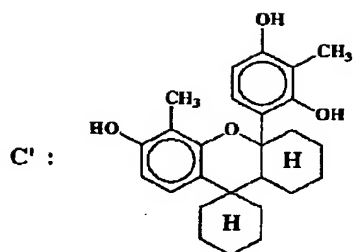
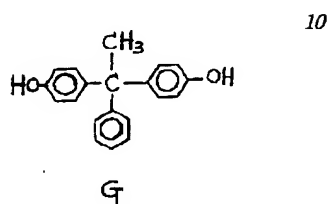
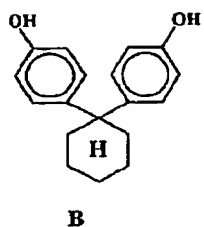
18

【0042】で示される分子量900未満のアルカリ可溶性化合物である。

【0043】上表中、感光剤C～FおよびI～Jは1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライドと、下式

【0044】

【化11】



【0045】

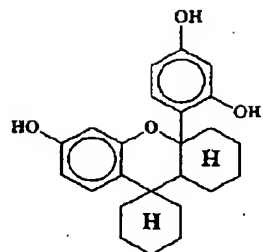
【化12】

50

19

20

J':



【0046】で示されるフェノール性水酸基を少なくとも3個以上有する化合物(C' ~ F' および I' ~ J')の各々とを反応させて得られたものであり、ジエステル体比率は上記感光剤中の1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸ジエステルの高速液体クロマトグラフィー(検出器はUV254nmを使用)により測定したパターン面積比である。

フロントページの続き

(72)発明者 上谷 保則

大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98

号 住友化学工業株式会社内